



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY(11) Publication number: **04198141 A**(43) Date of publication of application: **17.07.92**

(51) Int. Cl.
C07C 27/00
C07C 31/20
C07C 68/06
C07C 69/96
// B01J 31/08
C07B 61/00

(21) Application number: **02325392**(22) Date of filing: **29.11.90**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor:
FUKUOKA SHINSUKE
SASAKI HIROO
TOJO MASAHIRO

**(54) CONTINUOUS PRODUCTION OF DIALKYL
 CARBONATE AND DIOLS**

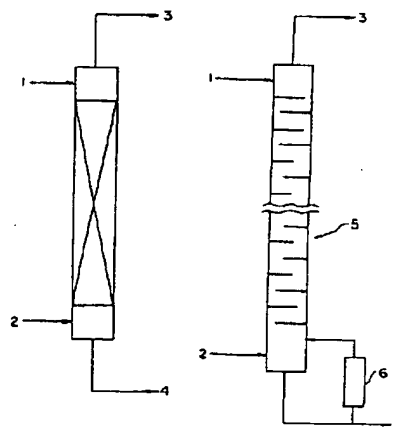
in high yield and in high selectivity.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compound from a cyclic carbonate and an aliphatic monoalcohol in high yield, in high selectivity and continuously by carrying out reaction in the presence of a catalyst at plural plates of continuous multi-stage column and simultaneously taking out a low-boiling product by distillation.

CONSTITUTION: In continuously producing a dialkyl carbonate and a diol by reacting a cyclic carbonate with an aliphatic monoalcohol in the presence of a catalyst, the cyclic carbonate and the aliphatic monoalcohol are continuously fed (1 and 2) to a continuous multi-stage distillation column 5, brought into contact with the catalyst laid at plural plates in the distillation column 5 to carry out reaction, a low-boiling product among the objective compounds formed by the reaction is taken out (3) in a gaseous state by distillation from the distillation column 5, a high-boiling product is continuously extracted (4) in a liquid state from the bottom of the column to successively give the objective compound at high reaction rate, in high reaction ratio,



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-198141

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月17日

C 07 C 27/00
31/20A
Z
A
Z8827-4H
6958-4H
6958-4H
6516-4H
6516-4H// B 01 J 68/06
69/96
C 07 B 31/08
61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 ジアルキルカーボネートとジオール類の連続的製造法

⑮ 特 願 平2-325392

⑯ 出 願 平2(1990)11月29日

⑰ 発 明 者 福 岡 伸 典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑰ 発 明 者 佐 々 木 洋 朗 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑰ 発 明 者 東 條 正 弘 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑰ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ⑰ 代 理 人 弁理士 渡 辺 一 雄

明 細 書

1. 発明の名称

ジアルキルカーボネートとジオール類の連続的製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 触媒への存在下に、環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とを反応させて、ジアルキルカーボネートとジオール類とを連続的に製造するにあたり、該環状カーボネートと該脂肪族モノアルコールを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内の複数段に存在させた触媒と接触させることによって反応を行わせると同時に、反応によって生成するジアルキルカーボネートとジオール類のうち、低沸点生成物を蒸留によってガス状で該蒸留塔から連続的に抜き出し、高沸点生成物を塔下部より液状で連続的に抜き出すことを特徴とするジアルキルカーボネートとジオール類の連続的製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とを反応させて、ジアルキルカーボネートとジオール類とを連続的に製造する方法に関する。(従来の技術)

環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類の反応から、ジアルキルカーボネートとジオール類を製造する方法については、いくつかの提案がなされているが、その殆どが触媒に関するものである。このような触媒として例えば、アルカリ金属又はアルカリ金属を含む塩基性化合物(米国特許第3,642,858号明細書、特開昭54-48715号公報(米国特許第4,181,676号明細書))、3級脂肪族アミン(特開昭51-122025号公報(米国特許第4,062,884号明細書))、タリウム化合物(特開昭54-48716号公報(米国特許第4,307,032号明細書))、錫アルコキシド類(特開昭54-63023号公報)、亜鉛、アルミニウム、チタンの各アルコキシド(特開昭54-148726号公報)、ルイス酸と含窒素有機塩基から成る複合触媒(特開昭55-64550号公報)、ホスフィン化合物(特開昭55-

64551 号公報)、4 級ホスホニウム塩(特開昭56-10144 号公報)、環状アミジン(特開昭59-106436号公報)、ジルコニウム、チタン及び錫の化合物(特開昭63-41432 号公報(米国特許第4,661,609 号明細書))、4 級アンモニウム基を有する固体強塩基性アニオン交換体(特開昭63-238043号公報)、3 級アミン又は4 級アンモニウム基を有するイオン交換樹脂、強酸性又は弱酸性イオン交換樹脂、シリカ中に含浸せしめられたアルカリ金属又はアルカリ土類金属のケイ酸塩、アンモニウム交換ゼオライトから選ばれた固体触媒(特開昭64-31737 号公報(米国特許第4,691,041 号明細書))、3 級ホスフィン、3 級アルシン、3 級スチピン、2 価の硫黄又はセレン化合物から選ばれた均一系触媒(米国特許第4,734,518 号明細書)などが提案されている。

また、反応方式としては、これまで3つの方式が提案されている。これら3つの反応方式は、最も代表的な反応例である、エチレンカーボネートとメタノールからのジメチルカーボネートとエチ

レングリコールの製造方法において用いられている。

すなわち、第1の方式は、エチレンカーボネート、メタノール及び触媒をバッチ式反応容器であるオートクレーブに仕込み、メタノールの沸点以上の反応温度において加圧下で所定の反応時間保持することによって反応を行う完全なバッチ式反応方式である(米国特許第3,642,858 号明細書、特開昭54-48715 号公報(米国特許第4,181,676 号明細書)、特開昭54-63023 号公報、特開昭54-148726号公報、特開昭55-64550 号公報、特開昭55-6455号公報、特開昭56-10144 号公報)。

第2の方式は、反応釜の上部に蒸留塔を設けた装置を用いるものであって、エチレンカーボネート、メタノール及び触媒を反応容器に仕込み、所定の温度に加熱することによって反応を進行させる。この場合、生成するジメチルカーボネートとメタノールは最低共沸混合物(沸点 $63.3^{\circ}\text{C}/760\text{ mmHg}$)を形成するため、この共沸混合物はメタノール(沸点 $64.6^{\circ}\text{C}/760\text{ mmHg}$)と分離するこ

とができる。この方式では共沸混合物とメタノールの分離のために蒸留塔が設けられている。すなわち、反応釜中から蒸発したジメチルカーボネート蒸気とメタノール蒸気は蒸留塔を上昇する間に、共沸混合物蒸気と液状のメタノールに分離され、共沸混合物蒸気は蒸留塔頂より留去され、液状のメタノールは流下して反応釜に戻されて反応に供される。また、この方式では、生成するジメチルカーボネートと共沸して留出するメタノールを補うために、反応釜にメタノールを連続的又はバッチ的に添加することも行なわれているが、いずれにしても、この方式では触媒、エチレンカーボネート及びメタノールが存在しているバッチ式の反応釜中でのみ、反応を進行させている。従って反応はバッチ式であり、3~20数時間もの長時間をかけて、還流下で反応を行っている。

この方式では、一つの生成物であるジメチルカーボネートは、連続的に反応系外に抜き出されているが、他の生成物であるエチレングリコールは、触媒の存在下に未反応のエチレンカーボネートと

長時間滞留することになる。このエチレングリコールとエチレンカーボネートとの長時間滞留による副反応を抑制し、選択率の低下を防ぐためには、反応釜にバッチ的に仕込まれたエチレンカーボネートに対して、大過剰のメタノールを用いる必要があり、事実これまでに提案されている方法では、エチレンカーボネート(又はプロピレンカーボネート)1モルあたり、14モル(米国特許第3,803,201 号明細書)、17モル(特開平1-311054号公報)、22モル(特開昭51-122025号公報(米国特許第4,062,884 号明細書))、23モル(特開昭54-48716 号公報(米国特許第4,307,032 号明細書))もの大過剰のメタノールが使用されている。

第3の方式は、所定の反応温度に保たれた管状リアクターにエチレンカーボネートとメタノールの混合溶液を連続的に供給し、他方の出口より未反応のエチレンカーボネートとメタノールと、生成物であるジメチルカーボネート及びエチレングリコールとを含む反応混合物を液状で連続的に抜

き出す連続反応方式である。用いる触媒の形態によって2つの方法が行われている。すなわち、均一系触媒を用いて、エチレンカーボネートとメタノールの混合溶液と一緒に管状リアクターを通過させ、反応後、反応混合物中から触媒を分解する方法〔特開昭63-41432号公報（米国特許第4,661,609号明細書）、米国特許第4,734,518号明細書〕と、管状リアクター内に固定させた不均一触媒を用いる方法〔特開昭63-238043号公報、特開昭64-31737号公報（米国特許第4,691,041号明細書）〕がある。エチレンカーボネートとメタノールとの反応によるジメチルカーボネートとエチレングリコールの生成反応は平衡反応であることから、この管状リアクターを用いる連続流通反応方式では、エチレンカーボネートの反応率は、仕込組成比と反応温度によって決まる平衡反応率以上に高めることは不可能である。例えば、特開昭63-41432号公報（米国特許第4,661,609号明細書）の実施例1によれば、仕込みモル比

$$\text{メタノール} / \text{エチレンカーボネート} = 4 / 1$$

や、反応率が低く大量の未反応の原料を分離・回収・再循環させなければならないこと〔(3)〕などの欠点を有している。さらに高反応率・高収率・高選択率でジアルキルカーボネートとジオール類を連続的に製造する方法は、これまで全く提案されていなかった。

〔発明が解決しようとする課題〕

このようなこれまでに提案されている方法が有している欠点がなく、ジアルキルカーボネートとジオール類を高い反応速度で、かつ高反応率・高収率・高選択率で、しかも連続的に製造する方法を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、連続多段蒸留塔内の複数段において、反応を行わせると同時に低沸点生成物を蒸留で抜き出す方式が優れた方法であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、触媒の存在下に、環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とを反応さ

の原料を用いる130℃での流通反応においては、エチレンカーボネートの反応率は25%である。このことは、反応混合物中に未反応で残存する大量のエチレンカーボネート及びメタノールを分離・回収して反応器へ再循環させる必要があり、事実、特開昭64-31737号公報（米国特許第4,691,041号明細書）の方法では、分離・精製・回収・再循環のためのたくさんの設備が用いられている。

このように、環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とからジアルキルカーボネートとジオール類を製造するこれまでに提案された方法は、

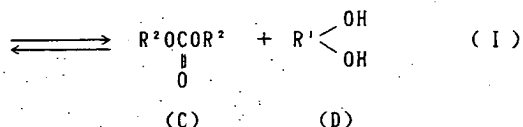
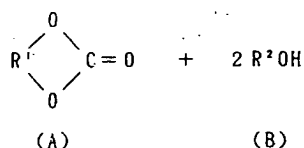
- (1) 完全なバッチ反応方式
- (2) 蒸留塔を上部に設けた反応釜を用いるバッチ反応方式
- (3) 管式リアクターを用いる液状流通反応方式の3方式であるが、いずれの場合も、反応時間（あるいは反応液が触媒と接触している滞留時間）が長いこと〔(1)及び(2)〕、大量の脂肪族アルコール類を使用しなければならないこと〔(2)〕

せて、ジアルキルカーボネートとジオール類とを連続的に製造するにあたり、該環状カーボネートと該脂肪族モノアルコールを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内の複数段に存在させた触媒と接触させることによって反応を行わせると同時に、反応によって生成するジアルキルカーボネートとジオール類のうち、低沸点生成物を蒸留によってガス状で該蒸留塔から連続的に抜き出し、高沸点生成物を塔下部より液状で連続的に抜き出すことを特徴とするジアルキルカーボネートとジオール類の連続的製造法を提供するものである。

本発明の方法が、従来の方式、すなわち、蒸留塔を上部に設けた反応釜を用いるバッチ反応方式に比べて、短い反応時間で高反応率・高収率・高選択率を示すのは、次のような理由によるものと思われる。

本発明の反応は、環状カーボネート(A)と脂肪族モノアルコール類(B)から、ジアルキルカーボネート(C)とジオール類(D)が生成する

一般式 (I)



で表わされる平衡反応である。(ここで、 R^1 は 2 価の基 $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-}$ (m は 2 ~ 6 の整数) を表わし、その 1 個以上の水素は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基やアリール基によって置換されていてもよい。また、 R^2 は炭素数 1 ~ 12 の 1 価の脂肪族基を表わし、その 1 個以上の水素は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基やアリール基で置換されていてもよい。)

この反応は通常、液相中で進行しているので、反応率を高めるためには、反応の結果、生成してくるジアルキルカーボネートとジオール類のうち、低沸点生成物を反応液中からできるだけ速く除去

けて低沸点生成物の濃度が漸次増加する分布をもつ。

反応領域の任意の位置を考えると、反応液は反応の結果、平衡組成に近づいた状態であり、蒸気相も反応液に対して気液平衡状態に近づいた組成であると考えられる。従って、反応液がこの位置に留まる場合には反応はこれ以上進行しないが、実際には、反応液は流下することにより、低沸点反応生成物濃度の低い蒸気相と気液接触を行うことによりさらに反応を進行させて、反応液中の高沸点反応生成物濃度を高くすることができる。

したがって、本発明の方法が従来の方法に比較して優れた効果を有するのは、主として次の点に起因するものと考えられる。

- ① 蒸留塔を設置した反応釜のような反応形式と比較して、気液界面積を大きくすることができ、その結果、低沸点反応生成物の蒸気相への物質移動が容易となる。
- ② 連続多段蒸留塔内の反応液中の高沸点原料は下方から上昇してくる低沸点原料を含む蒸気と気液

する必要がある。

しかしながら、先行技術に記載されている蒸留塔を上部に設置した反応釜を用いる反応方式では、どうしても反応速度を上げることができなかった。この理由は、反応の場が触媒の存在する反応釜の部分にのみ限定されているだけでなく反応によって生成した反応副生物を反応釜部の液中から気相に蒸発させるための気液界面積が小さいためである。

これに対して本発明の方法においては、連続多段蒸留塔内の複数段という広い範囲に触媒を存在させており、この広い領域で反応を進行させることができる。この領域内では、供給した反応液は、下方から上昇してくる蒸気と気液接触を繰り返し、蒸留を行いつつ、反応しながら流下していく。この時、低沸点反応生成物は反応液中から蒸気相へ蒸発していく。その結果、連続多段蒸留塔内部での各成分の濃度分布は、反応液中では供給部から塔下部にかけて高沸点生成物の濃度が漸次増加する分布をもち、蒸気相では塔下部から塔上部に

接触を繰り返しつつ、反応しながら流下していく。従って、連続式でありながら、原料の反応率を高くすることができる(蒸留塔を設置した反応釜のような従来の反応形式では、連続式で行なって、原料の反応率を上げることは通常困難である。)。③ 反応液が連続多段蒸留塔を流下していく間に、反応は殆ど完結させることができる。この蒸留塔内での反応液の滞留時間は、バッチ式反応釜を用いる場合に比べて短いので、副反応が少く、目的とする生成物の選択率を高くすることができる。④ 連続多段蒸留塔を上昇する蒸気は上昇するに伴って、下降する液と気液接触を繰り返しながら上昇していく。したがって、蒸気を持つ熱エネルギーが有効に活用される。

本発明で用いられる連続多段蒸留塔とは、蒸留の理論段数が 2 段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なものであるならばどのようなものであってもよい。このような連続多段蒸留塔としては、例えば泡鏝トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した

棚段塔式のものや、ラシヒリング、レッシングリング、ボールリング、ベルルサドル、インタロックサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック、スルザーパッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔式のものなど、通常、連続式の棚段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。さらには、多段部分と充填物の充填された部分とを合わせ持つ蒸留塔も好ましく用いられる。また、固体触媒を用いる場合、この固体触媒を充填物の一部又は全部とする充填塔式蒸留塔も好ましく用いられる。

本発明で原料とし用いられる環状カーボネートとは、前記(A)で表わされる化合物であって、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類や、1,3-ジオキサシクロヘキサ-2-オン、1,3-ジオキサシクロヘプタ-2-オンなどが好ましく用いられ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが入手の容易さなどの点から特に好ましく

ネチルアルコール(各異性体)、フェニルプロパノール(各異性体)などがあげられ、さらにこれらの脂肪族モノアルコール類において、ハロゲン、低級アルコキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシロキシ基、ニトロ基等の置換基によって置換されていてもよい。

このような脂肪族モノアルコール類の中で、好ましく用いられるのは炭素数1~6のアルコール類であり、特に好ましいのはメタノール、エタノール、プロパノール(各異性体)、ブタノール(各異性体)の炭素数1~4のアルコール類である。

本発明において触媒は、理論段数2段以上を有する連続多段蒸留塔の複数段に存在させることが必要であり、本発明の特徴はこの触媒の存在する複数段において、環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とを接触させることによって反応を進行させると同時に低沸点生成物を蒸留によってガス状で抜き出す反応蒸留方式を実施することに

使用される。

また、もう一方の原料である脂肪族モノアルコール類とは、前記(B)で表わされる化合物であって、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール(各異性体)、アリルアルコール、ブタノール(各異性体)、3-ブテン-1-オール、アミルアルコール(各異性体)、ヘキシルアルコール(各異性体)、ヘプチルアルコール(各異性体)、オクチルアルコール(各異性体)、ノニルアルコール(各異性体)、デシルアルコール(各異性体)、ウンデシルアルコール(各異性体)、ドデシルアルコール(各異性体)、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクノール、メチルシクロペンタノール(各異性体)、エチルシクロペンタノール(各異性体)、メチルシクロヘキサノール(各異性体)、エチルシクロヘキサノール(各異性体)、ジメチルシクロヘキサノール(各異性体)、ジエチルシクロヘキサノール(各異性体)、フェニルシクロヘキサノール(各異性体)、ペンチルアルコール、フェ

ある。

このような連続多段蒸留塔の複数段に触媒を存在させる方法はどのような方法であってもよいが、例えば、反応条件下で反応液に溶解するような均一系触媒の場合、該蒸留塔に連続的に触媒を供給することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、あるいは反応条件下で反応液に溶解しないような不均一系触媒の場合、該蒸留塔内に固体触媒を配置することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、これらを併用した方法であってもよい。

均一系触媒を該蒸留塔に連続的に供給する場合には、原料と同時に供給してもよいし、原料とは異なる位置に供給してもよい。また、塔底から少なくとも2段以上の理論段を有する位置であればどの位置に触媒を供給してもよい。しかし、該蒸留塔内で実際に反応が進行するのは触媒供給位置から下の領域であることから、塔頂から原料供給位置までの間の領域に触媒を供給することが好ましい。また、不均一系の固体触媒を用いる場合、そ

の触媒は該蒸留塔内の任意の位置に必要量充填することができ、この触媒の存在する層の理論段が、少くとも2段以上あればよい。該蒸留塔内で触媒が存在しない領域では、反応生成物の濃縮等の通常の蒸留塔としての機能のみを果たすことになる。この固体触媒は蒸留塔の充填物としての効果も有している。

本発明において用いられる触媒としては、これまでに知られている種々のものを使用することができる。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属類；アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化物、水酸化物、アルコキシド化物類、アリーロキシド化物類、アミド化物類等の塩基性化合物類；アルカリ金属及びアルカリ土類金属の炭酸塩類、重炭酸塩類、有機酸塩類等の塩基性化合物類；トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、ベンジルジエチルアミン等の3級アミン類；N-アルキルピ

ロール、N-アルキルインドール、オキサゾール、N-アルキルイミダゾール、N-アルキルピラゾール、オキサジアゾール、ビリジン、アルキルビリジン、キノリン、アルキルキノリン、イソキノリン、アルキルイソキノリン、アクリジン、アルキルアクリジン、フェナントロリン、アルキルフェナントロリン、ピリミジン、アルキルピリミジン、ピラジン、アルキルピラジン、トリアジン、アルキルトリアジン等の含窒素複素芳香族化合物類；ジアザビスクロウンデセン(DBU)、ジアザビスクロノネン(DBN)等の環状アミジン類；酸化タリウム、ハロゲン化タリウム、水酸化タリウム、炭酸タリウム、硝酸タリウム、硫酸タリウム、タリウムの有機酸塩類等のタリウム化合物類；トリブチルメトキシ錫、トリブチルエトキシ錫、ジブチルジメトキシ錫、ジエチルジエトキシ錫、ジブチルエチレンジエトキシ錫、ジブチルフェノキシ錫、ジフェニルメトキシ錫、酢酸ジブチル錫、塩化トリブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫等の錫化合物類；ジメトキシ亜鉛、ジエトキシ

亜鉛、エチレンジオキシ亜鉛、ジブトキシ亜鉛等の亜鉛化合物類；アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド等のアルミニウム化合物類；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、ジクロロジメトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、酢酸チタン、チタンアセチルアセトナート等のチタン化合物類；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルメチルホスホニウムハライド、トリオクチルブチルホスホニウムハライド、トリフェニルメチルホスホニウムハライド等のリン化合物類；ハロゲン化ジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、ジルコニウムアルコキシド、酢酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物類；鉛および鉛を含む化合物類、例えば、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 などの酸化鉛類； PbS 、 Pb_2S_3 、 PbS_2 などの硫化鉛類； $Pb(OH)_2$ 、 $Pb_2O_2(OH)_2$ 、 $Pb_2[PbO_2(OH)_2]$ 、 $Pb_2O(OH)_2$ などの水酸化鉛類；

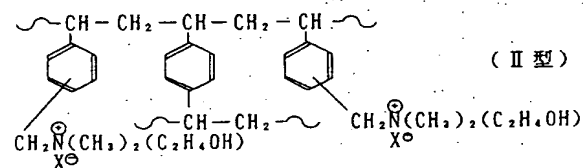
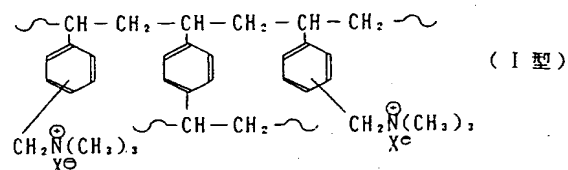
Na_2PbO_2 、 K_2PbO_2 、 $NaHPbO_2$ 、 $KHPbO_2$ などの亜ナマリ酸塩類； Na_2PbO_3 、 $Na_2H_2PbO_4$ 、 K_2PbO_3 、 $K_2[Pb(OH)_6]$ 、 K_4PbO_4 、 Ca_2PbO_4 、 $CaPbO_4$ などの鉛酸塩類； $PbCO_3$ 、 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ などの鉛の炭酸塩およびその塩基性塩類； $Pb(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3O)Pb(OPh)_2$ 、 $Pb(OPh)_2$ などのアルコキシ鉛類；アリーロオキシ鉛類； $Pb(OCOCH_3)_2$ 、 $Pb(OCOCH_3)_2 \cdot PbO \cdot 3H_2O$ などの有機酸の鉛塩およびその炭酸塩や塩基性塩類； Bu_4Pb 、 Ph_4Pb 、 Bu_3PbCl 、 Ph_3PbBr 、 Ph_3Pb (または Ph_3Pb_2)、 Bu_3PbOH 、 Ph_3PbO などの有機鉛化合物類(Buはブチル基、Phはフェニル基を示す)； $Pb-Na$ 、 $Pb-Ca$ 、 $Pb-Ba$ 、 $Pb-Sn$ 、 $Pb-Sb$ などの鉛の合金類；ホウエン鉱、センアンエン鉱などの鉛鉱物類、およびこれらの鉛化合物の水和物類；3級アミノ基を有する陰イオン交換樹脂、アミド基を有するイオン交換樹脂、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基のうちの少なくとも一つの交換基を有するイオン交換樹脂、第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体等のイ

オン交換体類：シリカ、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、アルミノシリケート、ガリウムシリケート、各種ゼオライト類、各種金属交換ゼオライト類、アンモニウム交換ゼオライト類などの固体の無機化合物類等が用いられる。

固体接触として、特に好ましく用いられるのは第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体であり、このようなものとしては、例えば、第4級アンモニウム基を交換基として有する強塩基性アニオン交換樹脂、第4級アンモニウム基を交換基として有するセルロース強塩基性アニオン交換体、第4級アンモニウム基を交換基として有する無機質担体担持型強塩基性アニオン交換体などが挙げられる。

第4級アンモニウム基を交換基として有する強塩基性アニオン交換樹脂としては、例えば、スチレン系強塩基性アニオン交換樹脂などが好ましく用いられる。スチレン系強塩基性アニオン交換樹脂は、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体を母体として、交換基に第4級アンモニウム（I型

あるいはII型）を有する強塩基性アニオン交換樹脂であり、例えば、次式で模式的に示される。



上記式中、 X^\ominus はアニオンを示し、通常、 X^\ominus としては、 F^\ominus 、 Cl^\ominus 、 Br^\ominus 、 I^\ominus 、 HCO_2^\ominus 、 $\text{CO}_3^{2\ominus}$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^\ominus$ 、 HCO_2^\ominus 、 IO_3^\ominus 、 BrO_3^\ominus 、 ClO_3^\ominus の中から選ばれた少なくとも1種のアニオンが使用され、好ましくは Cl^\ominus 、 Br^\ominus 、 HCO_2^\ominus 、 $\text{CO}_3^{2\ominus}$ の中から選ばれた少なくとも1種のアニオンが使用される。また、樹脂母体の構造としては、ゲル型、

マクロレティキュラー型（MR型）いずれも使用できるが、耐有機溶媒性が高い点からMR型が特に好ましい。

第4級アンモニウム基を交換基として有するセルロース強塩基性アニオン交換体としては、例えば、セルロースの-OH基の一部または全部をトリアルキルアミノエチル化して得られる、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_3^\oplus\text{X}^\ominus$ なる交換基を有するセルロースが挙げられる。ただし、Rはアルキル基を示し、通常、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどが用いられ、好ましくはメチル、エチルが使用される。また、 X^\ominus は前述のとおりである。

本発明において使用できる、第4級アンモニウム基を交換基として有する無機質担体担持型強塩基性アニオン交換体とは、無機質担体の表面水酸基-OHの一部または全部を修飾することにより、4級アンモニウム基 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_3^\oplus\text{X}^\ominus$ を導入したものを意味する。ただし、R、 X^\ominus は前述のとおりである。nは通常1～6の整数であり、好ましくはn=2である。無機質担体としては、シリカ、ア

ルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ゼオライトなどを使用することができ、好ましくはシリカ、アルミナ、シリカアルミナが用いられ、特に好ましくはシリカが使用される。無機質担体の表面水酸基の修飾方法としては、任意の方法を用いることができる。例えば、無機質担体とアミノアルコール $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2$ を塩基触媒存在下に脱水反応を進行させることによりアミノアルコキシ化した後に、ハロゲン化アルキル RX' （ X' はハロゲンを示し、通常は Cl 、 Br 、 I などが使用される）と反応させて $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_3^\oplus\text{X}^\ominus$ 基とする。さらに、アニオン交換を行なうことにより、所望のアニオン X^\ominus を有する4級アンモニウム基 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_3^\oplus\text{X}^\ominus$ とする。また、n=2の場合には、無機質担体をN,N-ジアルキルアジリジンで処理することにより、N,N-ジアルキルアミノエトキシ化して $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ 基とした後に、上述の方法により $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_3^\oplus\text{X}^\ominus$ 基とされる。

第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体は、市販のものを使用

することもできる。その場合には、前処理として予め所望のアニオン種でイオン交換を行なった後に、触媒として使用することもできる。

また、少くとも1個の窒素原子を含む複素環基が結合している巨大網状およびゲルタイプの有機ポリマー、または少くとも1個の窒素原子を含む複素環基が結合している無機質担体から成る固体触媒も好ましく用いられる。

本発明を実施するに当り、原料である環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類は、連続多段蒸留塔の触媒の存在する複素段に供給できるのであれば、該蒸留塔の任意の段に任意の数の導入口から連続的に供給することができる。原料は液状、ガス状又は液とガスとの混合物として該蒸留塔に連続的に供給される。このようにして原料を連続多段蒸留塔に供給する以外に、付加的にガス状の原料を該蒸留塔の下部へ断続的又は連続的に供給することも好ましい方法である。環状カーボネートと脂肪族モノアルコールのうち、より高沸点の原料を触媒の存在する段よりも上部の段に液状ま

たは気液混合状態で該蒸留塔に連続的に供給し、より低沸点の原料をガス状で該蒸留塔の下部に連続的に供給する方法も好ましい方法である。この場合、上部より供給する高沸点原料中に、低沸点原料が含まれていても、もちろん構わない。

これらの供給原料中に、生成物であるジアルキルカーボネートまたはジオール類が含まれていてもよいが、本反応は可逆反応であるため、これらの生成物の濃度があまり高い場合には原料の反応率を低下させるため好ましくない。

連続多段蒸留塔に供給する環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類との量比は、触媒の種類や量、及び反応条件によっても変わり得るが、通常、供給原料中の環状カーボネートに対して、脂肪族モノアルコール類はモル比で0.01~1000倍の範囲で供給するのが好ましい。環状カーボネートの反応率を上げるためには脂肪族モノアルコール類は2倍モル以上の過剰量供給することが好ましいが、あまり大過剰に用いると装置が大きくなる必要がある。このような意味において、特に好

ましいのは、2~20倍モル量の脂肪族モノアルコール類が使用される場合である。

本発明においては、多段連続蒸留塔内の複数段において、触媒の存在下に環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とが反応して、ジアルキルカーボネートとジオール類を生成するが、これらの生成物のうち、沸点の低い方の低沸点生成物はガス状で該蒸留塔より連続的に抜き出される。この場合、ガス状抜き出し物は低沸点生成物単独でも良いし、脂肪族モノアルコール類及び／又は環状カーボネートとの混合物であってもよいし、また高沸点生成物を少量含んでいてもよい。

連続多段蒸留塔から、低沸点生成物を含むガス状物質を抜き出す抜き出し口は、塔底以外の任意の位置に設けることができるが、蒸気相中の低沸点生成物の濃度は、通常、塔の上部にいくに従って増加している。従って、原料供給位置から塔頂の間又は塔頂部にガス状物質の抜き出し口を設けることが好ましく、塔頂部に設けることがさらに好ましい。このようにして抜き出されたガス状成

分を、冷却等によって液状にし、その一部を該蒸留塔の上部に戻す、いわゆる還流操作を行ってもよい。この還流操作によって還流比を増加させると、低沸点生成物の蒸気相への蒸留効率が高くなるため、抜き出すガス成分中の低沸点生成物濃度を増加させることができる。しかしながら、あまりに還流比を増加させると必要な熱エネルギーが大きくなるので好ましくない。したがって、還流比は、通常0~10が用いられ、好ましくは、0~5が用いられる。

本発明の方法によって生成するジアルキルカーボネートとジオール類のうち、沸点の高い分の高沸点生成物は連続多段蒸留塔の下部より液状で連続的に抜き出される。この場合、液状抜き出し物は高沸点生成物単独でもよいし、脂肪族モノアルコール類及び／又は環状カーボネートとの混合物であってもよいし、また低沸点生成物を少量含んでいてもよい。反応条件下において反応液に溶解し得る高沸点の触媒を用いる場合は、この液状抜き出し物中に該触媒も含まれる。高沸点生成物を

含む液状物質を連続多段蒸留塔から抜き出す抜き出し口は、塔下部に設けられ、特に好ましくは塔底部に設けられる。このようにして抜き出された液状物質は、その一部をリボイラーで加熱することによって、ガス状又は気液混合物の状態で該蒸留塔の下部に戻してもよい。

本発明の特に好ましい実施態様においては、環状カーボネートとしてエチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートを用い、脂肪族モノアルコールとして炭素数 1~4 の低級アルコールであるメタノール、エタノール、プロパノール（各異性体）、アリルアルコール、ブタノール（各異性体）を用い、相当するジアルキルカーボネートであるジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジアリルカーボネート、ジブチルカーボネートと、エチレングリコール又はプロピレングリコールを製造する場合である。これらの場合、原料の中で沸点の高いエチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートは、連続多段蒸留塔の触媒の存在する段から塔頂まで

の間に設けられた導入口から、液状で該蒸留塔内に連続的に供給され、低沸点原料である低級脂肪族モノアルコールは塔下部より、ガス状で該蒸留塔内に連続的に供給される。そして反応によって生成した低沸点生成物であるジアルキルカーボネートは、連続多段蒸留塔の塔頂部から、ガス状で連続的に抜き出され、高沸点生成物であるエチレングリコール又はプロピレングリコールは該蒸留塔の下部から、液状で連続的に抜き出される。

本発明で用いられる触媒の量は、使用する触媒の種類によっても異なるが、触媒を連続多段蒸留塔の反応域に連続的に供給する場合には、供給原料である環状カーボネートと脂肪族モノアルコールの合計重量に対する割合で表わして、通常 0.0001~50 重量% で使用される。また固体触媒を連続多段蒸留塔内に設置して使用する場合には、該蒸留塔の空塔容積に対して、0.01~75 体積% の触媒量が好ましく用いられる。

本発明においては、反応は主として触媒の存在する連続多段蒸留塔の複数段において起こるため、

生成する反応生成物の量は、通常、該蒸留塔内のホールドアップ液量に依存している。つまり、同じ塔高、同じ塔径の蒸留塔を用いる場合にはホールドアップ液量の多い蒸留塔が反応液の滞留時間即ち反応時間を比較的長くすることができるという意味において好ましい。しかしながら、ホールドアップ液量が多すぎる場合には、滞留時間が長くなるために副反応が進行したり、フラッシングが起こりやすくなる。従って、本発明に用いる蒸留塔のホールドアップ液量は蒸留条件や蒸留塔の種類によっても変わり得るが、連続多段蒸留塔の空塔容積に対するホールドアップ液量の容積比で表現して、通常、0.005~0.75 で行われる。

また、本発明において、連続多段蒸留塔内での反応液の平均滞留時間は、反応条件や多段連続蒸留塔の種類や内部構造（例えば棚段や充填物の種類）によっても異なるが、通常 0.001~50 時間、好ましくは 0.01~10 時間、より好ましくは 0.05~5 時間である。

反応温度は、連続多段蒸留塔内の温度であり、

用いる原料の種類や反応圧力によって異なるが、通常 0~350℃、好ましくは 20~200℃ の範囲である。また、反応圧力は減圧、常圧、加圧いずれであってもよく、通常 0.00001~200 kg/cm² である。

本発明においては、必ずしも溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化脂肪族炭化水素類、ハロゲン化芳香族炭化水素類等を反応溶媒として用いることができる。

また、反応に不活性な物質として窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを反応系に共存させてもよいし、生成する低沸点生成物の留去を加速する目的で連続多段蒸留塔の下部より、前記の不活性ガスや反応に不活性な低沸点有機化合物をガス状で導入してもよい。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるも

のではない。

実施例 1

第 1 図に示されるような内径 2 cm、長さ 1 m の充填塔式連続多段蒸留装置を用いて、エチレンカーボネートとメタノールから、ジメチルカーボネートとエチレングリコールを連続的に製造する反応を行った。

触媒兼充填物として、第 4 級アンモニウム基を交換基とする陰イオン交換樹脂 (Dowex® MSA-1, Cl^{\ominus} 型) を、 $2\text{N}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液でイオン交換した後、純水で洗浄を繰返し、次いで乾燥メタノールで繰返し洗浄することによって、脱水・乾燥したもので、 Cl^{\ominus} -イオンの約 50% が CO_3^{2-} イオンに交換したものを該蒸留塔の内部に約 60 cm の高さに充填した。なおこの触媒の上下には、それぞれ約 10 cm の高さで直径 3 mm のステンレス製デイクソンパッキンを充填した。

塔下部原料導入口 2 よりメタノール蒸気を 81.6 g/hr で導入し、塔上部原料導入口 1 より、70 °C に加熱したエチレンカーボネートとメタノール

の混合物 (重量比: エチレンカーボネート/メタノール = 5/1) を 26.4 g/hr で導入した。塔内の温度は塔底部で約 78 °C、塔頂部で約 65 °C であった。

塔頂ガス抜き出し口 3 より抜き出されたガス状成分は冷却し液状にして、77.2 g/hr で連続的に抜き出され、また塔底の抜き出し口 4 より塔底液が 30.8 g/hr で連続的に抜き出された。定常状態になった後の塔頂より抜き出されたガス成分を凝縮した液はジメチルカーボネート (29 重量%) とメタノール (71 重量%) の混合物であった。

また、塔底より抜き出された液状成分は、エチレングリコール (50 重量%)、メタノール (49.5 重量%) 及び高沸点副生成物 (0.5 重量%) から成っており、エチレンカーボネートは全く検出されなかった。この結果は、エチレンカーボネートの反応率は 100% で、ジメチルカーボネートの収率及び選択率が 99.5%、エチレングリコールの収率及び選択率が 99.5% であること

を示している。この方法により、ジメチルカーボネートとエチレングリコールを連続して製造したが、200~400 時間後も、ほぼ同様の成績であった。

実施例 2

エチレンカーボネートの代りにプロピレンカーボネートを用いる以外は、実施例 1 と同様な方法を行った結果、塔頂成分としてジメチルカーボネート (28.5 重量%) とメタノール (71.5 重量%) から成る混合物が、また塔底成分として微量 (0.6 重量%) の高沸点副生成物を含むプロピレングリコール (55.1 重量%) とメタノール (44.3 重量%) の混合物が連続的に得られた。プロピレンカーボネートの反応率は 100% であり、ジメチルカーボネートの収率及び選択率は 99.4% であり、プロピレングリコールの収率及び選択率は 99.4% であった。

実施例 3

第 2 図に示されるような 30 段の段数を有するオールダショー型蒸留塔から成る連続多段蒸留装

置を用いて、エチレンカーボネートとメタノールから、ジメチルカーボネートとエチレングリコールを連続的に製造する反応を行った。

触媒としての酢酸鉛 (200 ppm) を含むエチレンカーボネートとメタノールの混合物 (重量比: エチレンカーボネート/メタノール = 6/1) を 70 °C に加熱し、塔 5 の上部の導入口 1 から 143.7 g/hr で連続的に導入した。また、塔下部の導入口 2 から、メタノール 356.3 g/hr を連続的に導入した。塔底成分は、リボイラー 6 で加熱されており、その一部は液状成分抜き出し口 4 より連続的に抜き出されている。

塔頂ガス抜き出し口 3 より抜き出されたガス状成分は冷却し液状にして 365.7 g/hr で連続的に抜き出され、塔底液は 134.3 g/hr で連続的に抜き出された。定常状態になった後の塔頂より抜き出されたガス成分を凝縮した液はジメチルカーボネート (29 重量%) とメタノール (71 重量%) の混合物であった。

また塔底より抜き出された塔底液 134.3 g 中に

は、エチレングリコール 72.9 g、エチレンカーボネート 1.05 g、高沸点副生成物 0.8 g、メタノール 59.5 g 含まれていた。この結果はエチレンカーボネートの反応率は 99% で、ジメチルカーボネートの収率及び選択率は 99.2% で、エチレングリコールの収率及び選択率は 99% であることを示している。

〔発明の効果〕

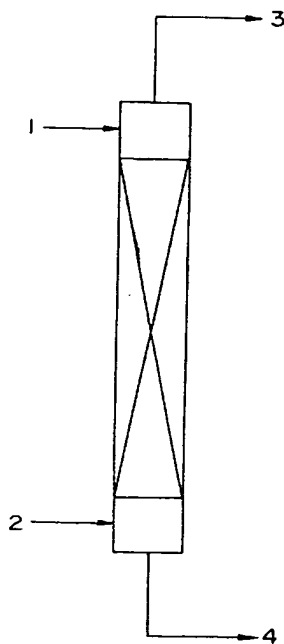
本発明の方法により、環状カーボネートと脂肪族アルコール類から、高収率・高選択率で、ジアルキルカーボネートとジオール類を連続的に製造できる。

4. 図面の簡単な説明

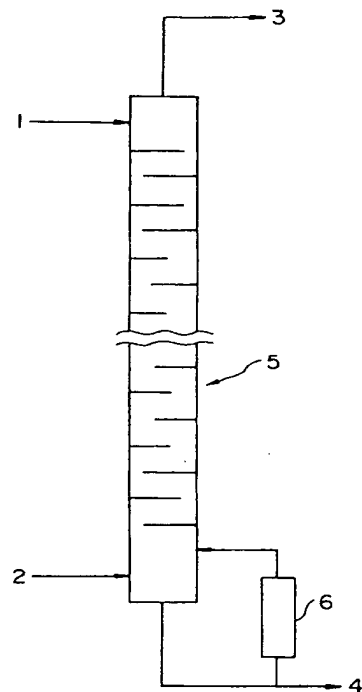
第1図は、充填塔式連続多段蒸留装置の模式図であり、第2図は、オールダショー型連続多段蒸留装置の模式図である。

- 1 : 高沸点原料導入口
- 2 : 低沸点原料導入口
- 3 : 低沸点反応生成物抜き出し口
- 4 : 高沸点反応生成物抜き出し口

第 1 図



第 2 図



- 5 : 段塔
- 6 : リボイラー

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 渡辺 一 雄

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.